

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-215453

⑤Int.Cl.⁵

C 07 C 69/653
 C 03 C 25/02
 C 08 F 20/22
 C 09 D 4/02
 G 02 B 6/44

識別記号

B
 MMT
 MMV
 PDU
 301

庁内整理番号

6516-4H
 7821-4G
 7242-4J
 7242-4J
 7242-4J
 7036-2H

④公開 平成3年(1991)9月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑤発明の名称 (メタ) アクリル酸エステル、これを用いた樹脂組成物、耐熱性光ファイバ用コーティング剤とそれらの硬化物

⑥特願 平2-8154

⑦出願 平2(1990)1月19日

⑧発明者 横島 実 茨城県取手市井野2291

⑨出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

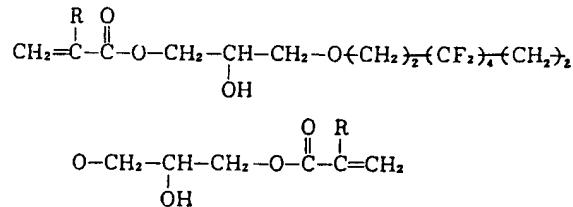
明細書

1. 発明の名称

(メタ) アクリル酸エステル、これを用いた樹脂組成物、耐熱性光ファイバ用コーティング剤とそれらの硬化物

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 [I]



で表される(メタ)アクリル酸エステル。

2) 第1項記載の一般式[I]で表される(メタ)アクリル酸エステル(A)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

3) 第1項記載の一般式[I]で表される(メタ)

アクリル酸エステル(A)を含有することを特徴とする耐熱性光ファイバ用コーティング剤。

4) 第2項記載の樹脂組成物又は第3項記載のコーティング剤の硬化物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な(メタ)アクリル酸エステル、これを用いた樹脂組成物及び耐熱性光学ガラスファイバ用コーティング剤及びそれらの硬化物に関する、特に高温で使用する光ファイバのガラス表面保護に施されるコーティング剤に関する。

(従来の技術)

光ファイバは、情報伝送性能が大であり外部の干渉を比較的受けないので、最近数年間特に通信分野において用途が著しく増加している。

光ファイバは、通信分野で使用されるため一般にガラス製である。しかしガラスファイバは、元来もろく、水蒸気により化学的におかされるので容易に破壊され、取り扱いが困難である。

従って、従来より、光学ガラスファイバは、表面に樹脂被覆が施されている。この様な樹脂被覆材料としては、従来エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が用いられているが、硬化に長時間を要するので生産性に劣るほか、柔軟性に欠けるので、側圧により伝送特性が損なわれる欠点がある。最近上記欠点を改良する目的でウレタンアクリレートを含む紫外線硬化性組成物がさかんに検討され、光学ガラスファイバ用紫外線硬化性組成物およびかかる被膜を形成する方法、例えば、特開昭58-223638号、特開昭59-170154号および特開昭59-170155号明細書に紫外線硬化性コーティング組成物が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

現在使用されている紫外線硬化性コーティング組成物は、速い硬化速度、所望の特性が容易に且つ正確に得られる利点を有するが、高温での長期の使用には、硬化物のヤング率、伸び及び強度等の変化が大きく、常時、高温で使用す

(式[I]中、Rは、H又はCH₃である。)
で表される(メタ)アクリル酸エステル。

2) 一般式[I]で表される(メタ)アクリル酸エステルを含有することを特徴とする樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤及びそれらの硬化物に関するものである。

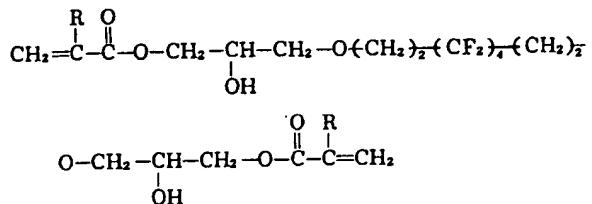
本発明では、一般式[I]で表される(メタ)アクリル酸エステル(A)を使用する。(メタ)アクリル酸エステル(A)は、HO(CH₂)₂(CF₃)₂(CH₂)₂OHのフッ素化合物とエピクロルヒドリンを反応させる事により得られるエポキシ化物と(メタ)アクリル酸を反応させる事により得られる。前記フッ素化合物とエピクロルヒドリンの反応は公知の方法により行うことができる。例えば、前記フッ素化合物1モルとエピクロルヒドリン2モルを少量の触媒(例えば、三弗化ホウ素エチルエーテル錯体等)の存在下で40~100℃好ましくは40~70℃で反応させることにより得られる。エポキシ化物とアクリル酸又はメタクリル酸との反応において、エポキシ化物

る様な用途、例えば、ミサイルや原子炉等に使用する光ファイバ用コーティング剤には、使用できない。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決するため、本発明者らは、銳意研究した結果、新規な(メタ)アクリル酸エステルを使用することによって硬化速度が速く、硬化して得られた樹脂被膜を、高温下に放置しても、伸び、ヤング率等の物性の変化が小さく、また吸水率も小さい光伝送用の光学ガラスファイバのコーティング剤に適した新規な樹脂組成物を提供することに成功し、本発明を完成した。すなわち、本発明は。

1) 一般式[I]

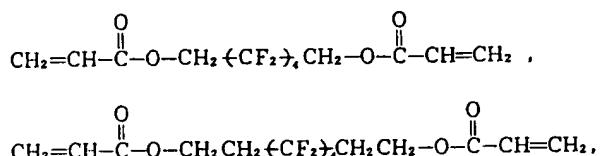


のエポキシ基1化学当量に対するアクリル酸又はメタクリル酸の使用割合は、0.5~2.0化学当量が好ましく、特に好ましくは、0.9~1.1化学当量である。反応温度は、70~130℃特に80~100℃が好ましい。反応は、触媒を使用し促進させることができる。この様な触媒は、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、キチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン等の公知の触媒であり、その使用量は、反応液の重量に対して0.05~20重量%が好ましく、特に好ましくは0.1~5重量%使用される。

本発明の樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤に使用される(メタ)アクリル酸エステル(A)の使用量は、20~100重量%特に好ましくは40~99重量%である。

本発明の樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤(以後、両者を組成物という。)には、更に、エポキシアクリレート(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシア

クリレート、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート等】



イソボルニルアクリレート、アダマンチルアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、水添ジシクロヘキジエンアクリレート等のアクリレート類等を使用することができる。これらの使用量は、組成物の0~80重量%、特に0~60重量%が好ましい。又、必要に応じて、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤等の各種添加剤を添加することもできる。

本発明の組成物を硬化する方法としては、電子線、紫外線及び熱による硬化法があるが、紫外線で硬化するのが好ましい。紫外線で硬化す

る場合、光重合開始剤を使用する必要がある。光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であっても良いが、配合後の貯蔵安定性の良い事が要求される。この様な光重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェノイルスルフィンオキサイド等が挙げられる。好ましいものとしては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、一種あるいは二種以上を任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量は、通常、組成物の0~10重量%が好ましく、特に1~5重量%が好ましい。本発明の組成物は光学ガラスファイバの被覆用に有用である他、プラスチックの保護コーティング、金属類のコーティング、各種インキ、接着剤等にも使用できる。

本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤

を用いて光学ガラスファイバを被覆する場合、コーティング法としては、ダイスコーティング法が適当である。本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤を用いて光学ガラスファイバを被覆する場合、光学ガラス母材を線引きし、これに本発明の耐熱性光ファイバ用コーティング剤を、好ましくは、20~300μの厚さで被覆し、紫外線照射により、硬化する。本発明の組成物は、紫外線照射により容易に硬化する。例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯を用い紫外線を照射すればよい。

(実施例)

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明する。なお、製造例、実施例中の部は重量部である。

[一般式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステル(A)の製造例]

製造例1.

$\text{HO}-\langle\text{CH}_2\rangle_2-\langle\text{CF}_2\rangle_4-\langle\text{CH}_2\rangle_2-\text{OH}$ 147.2部を仕込み、50℃に加温して熔融させ、次いで、三弗

化ホウ素エチルエーテル0.25部を仕込み、搅拌しながらエピクロルヒドリン92.5部を反応液温度50~55℃を維持しながら滴下する。滴下終了後、50℃で1時間搅拌する。次に30重量%苛性ソーダ水溶液136部を反応液温度50~55℃を維持しながら滴下し、滴下終了後、50℃で1時間搅拌する。次いで、水100部を仕込み、30分、50℃で搅拌し、静置し、反応液を水洗・分離する。この水洗の操作を3回くりかえした後、未反応のエピクロルヒドリンを蒸発させ、 $\text{HO}-\langle\text{CH}_2\rangle_2-\langle\text{CF}_2\rangle_4-\langle\text{CH}_2\rangle_2-\text{OH}$ のエポキシ化物を得た。次に得られたエポキシ化物660部、アクリル酸134部、トリフェニルスチビン4.0部及びメトキノン0.40部を仕込み、95℃で反応を行い、酸価2.1mg KOH/g、粘度(25℃)1200cpsのアクリル酸エステル(A)を得た。得られた生成物の核磁気共鳴(NMR)の測定を行った結果を下記する。

N _h	吸収周波数 (Hz)	N _h	吸収周波数 (Hz)
1	2 5 0 1. 9 5 3	2 0	8 2 8. 1 2 5
2	2 4 9 6. 0 9 3	2 1	7 6 3. 6 7 1
3	1 9 7 6. 5 6 2	2 2	6 6 4. 0 6 2
4	1 9 3 9. 4 5 3	2 3	6 5 2. 3 4 3
5	1 9 2 5. 7 8 1	2 4	5 3 3. 2 0 3
6	1 7 7 1. 4 8 4	2 5	5 1 1. 7 1 8
7	1 7 0 7. 0 3 1	2 6	4 9 8. 0 4 6
8	1 6 7 5. 7 8 1	2 7	4 7 4. 6 0 9
9	1 1 9 1. 4 0 6	2 8	4 5 5. 0 7 8
1 0	1 1 6 0. 1 5 6	2 9	0. 0 0 0
1 1	1 1 2 8. 9 0 4	なお、上記測定結果は、基準物質としてテトラメチルシランを、溶媒は、重水素クロロホルムを用いてプロトンデカップリング法で行った。	
1 2	1 1 0 3. 5 1 9	製造例 2.	
1 3	1 0 8 2. 0 3 1	製造例 1 で得られたエポキシ化物 6 6 0 部、メタクリル酸 1 6 0 部、トリフェニルスチビン 4. 1 部及びメトキノン 0. 4 1 部を仕込み、9 5 °Cで反応を行い、酸価 1. 5 mgKOH/g、粘度(2 5 °C) 1 2 2 5 cps のメタクリル酸エステル(A)を	
1 4	1 0 6 2. 5 0 0		
1 5	1 0 4 8. 8 2 8		
1 6	1 0 3 3. 2 0 3		
1 7	9 8 6. 3 2 8		
1 8	9 5 7. 0 3 1		
1 9	9 2 9. 6 8 7		

得た。

NMR の測定結果

N _h	吸収周波数 (Hz)
1	2 5 1 9. 5 3 1
2	2 0 4 4. 9 2 1
3	1 9 4 5. 3 1 2
4	1 9 3 9. 4 5 3
5	1 8 9 6. 4 8 4
6	1 8 7 6. 9 5 3
7	1 7 7 1. 4 8 4
8	1 2 1 0. 9 3 7
9	1 1 9 1. 4 0 6
1 0	1 1 6 0. 1 5 6
1 1	1 1 2 8. 9 0 6
1 2	1 1 0 7. 4 2 1
1 3	1 0 8 3. 9 8 4
1 4	1 0 6 4. 4 5 3
1 5	1 0 5 0. 7 8 1
1 6	1 0 3 5. 1 5 6
1 7	9 8 8. 2 8 1

N_h 吸収周波数 (Hz)

1 8	9 8 4. 3 7 5
1 9	9 5 7. 0 3 1
2 0	9 3 1. 6 4 0
2 1	8 2 8. 1 2 5
2 2	7 6 3. 6 7 1
2 3	6 5 4. 2 9 6
2 4	5 3 5. 1 5 6
2 5	5 1 1. 7 1 8
2 6	4 9 6. 0 9 3
2 7	4 7 4. 6 0 9
2 8	4 5 5. 0 7 8
2 9	2 7 5. 3 9 0
3 0	0. 0 0 0

〔エポキシアクリレートの製造例〕

製造例 3.

エポキシ当量 1 8 7 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂(シェル化学㈱製、エピコート 828) 9 5 9 部、アクリル酸 3 6 2 部、ジメチルベンジルアミン 4. 7 部、メトキノン 0. 7 部を入れ、

95°Cで15時間反応を行い、酸価 1.5 mgKOH/g のエポキシアクリレートを得た。

製造例 4.

エポキシ当量 169 のビスフェノールF型エポキシ樹脂（シェル化学㈱製、エピコート807）900部、アクリル酸 376 部、トリフエニルステビン 4.6 部、メトキノン 0.6 部を入れ 90°Cで20時間反応を行い、酸価 2.1 mgKOH/g エポキシアクリレートを得た。

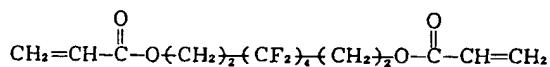
〔樹脂組成物の実施例〕

実施例 1.

製造例 1 で得たアクリル酸エステル(A) 97 部、
1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニルケトン
(チバ・ガラスギー㈱製、イルガキュアー 184)
3 部を混合し、樹脂組成物 a を調製した。

実施例 2.

製造例 1 で得たアクリル酸エステル(A) 57 部、



40 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニ

ルケトン 3 部を混合し、樹脂組成物 b を調製した。硬化物の特性を第 1 表に示す。

実施例 3.

製造例 1 で得たアクリル酸エステル(A) 30 部、
製造例 2 で得たメタクリル酸エステル(A) 35 部、
製造例 3 で得たエポキシアクリレート 42 部、
1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニルケトン
3 部を混合し、樹脂組成物 c を調製した。硬化物の特性を第 1 表に示す。

実施例 4.

製造例 1 で得たアクリル酸エステル(A) 57 部、
製造例 4 で得たエポキシアクリレート 40 部、
1-ヒドロキシシクロヘキシルフエニルケトン
3 部を混合し、樹脂組成物 d を調製した。硬化物の特性を第 1 表に示す。

第一表

	樹脂組成物			
	a	b	c	d
硬度 (ショア D)	20	32	44	48
ヤング率 (23°C, kg/mm²)	1.4	4.7	1.5	2.1
破断伸度 (23°C, %)	51	15	8	8
破断強度 (23°C, kg/mm²)	0.8	0.7	1.4	1.5
吸水率 (重量増加 %)	0.5	0.4	0.6	0.6
150°C/1ヶ月放置後の ヤング率、破断伸度				
ヤング率 (23°C, kg/mm²)	1.9	5.1	1.7	2.5
破断伸度 (23°C, %)	50	13	7	7

上記第 1 表において、

[ショア硬度 D] の測定：a, b, c 及び d の組成物は、高圧水銀ランプ（ランプ出力 2 kW）を平行に配した光源下 8 cm の位置で照射して（コンベアスピード 20 m/min）厚さ 250 μm のシートを作製し、これを用いて測定した。測定法は JIS-Z 2246 の方法に準じて行った。

[破断強度 : kg/mm²、破断伸度 : %、ヤング率 : kg/mm²] の測定：試験は、上記のショア硬度 D の測定に使用したものと同一の条件で作製したシートを用いて測定を行った。

[吸水率] の測定：試験片は、上記のショア硬度 D の測定に使用したものと同一の条件で作製した。これを用いて、純水中に 20°C / 24 時間浸せきして試験の前・後の重量を測定し、吸水による重量の増加を % で表した。

実施例 5.

光学ガラスファイバ用母材を約 2000°C に加熱し、5 m/s の速度で外径 125 ミクロンの光学ガラスファイバに紡糸した。連続する次の工程で、ダイスコーティング法により、実施例 1 ~ 4 の樹脂組成物 a ~ d を被覆し紫外線を照射して硬化した。得られた被覆光学ガラスファイバは、樹脂組成物 a ~ d のいずれを被覆した場合も、150°C に 1 ヶ月放置しても伝送損失の変化は認められなかった。

(発明の効果)

本発明の樹脂組成物及び耐熱性光ファイバ用コーティング剤は、硬化速度が速く、硬化して得られた樹脂被膜は、長期間、高温下に放置した時にも、伸びやヤング率の変化が小さく、着色が少なく、従って、高温で使用する光伝送用の光学ガラスファイバのコーティングに特に適する。

特許出願人 日本化薬株式会社